

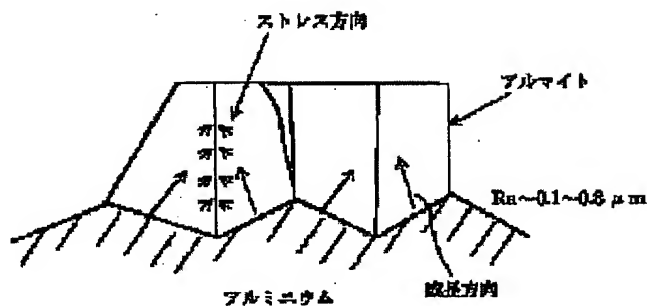
FORMATION OF ALUMINA FILM AND ALUMINUM PRODUCT

Patent number: JP9217197
Publication date: 1997-08-19
Inventor: OMI TADAHIRO
Applicant: OMI TADAHIRO
Classification:
- International: C25D11/16; C22C21/00; C22C21/06; C23G1/12;
C25D11/04; C25D11/18; C25D11/24
- european:
Application number: JP19960325016 19961205
Priority number(s):

Abstract of JP9217197

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an alumina film high in electric resistance and excellent in corrosion resistance by subjecting an Al alloy to specified mechanical grinding and oxidizing soln. treatment and thereafter executing anodizing treatment.

SOLUTION: In the surface of an Al alloy after machining, surface roughness (Ra) is regulated to $>0.1\mu\text{m}$ and since, shown in the fig., at the time of anodizing treatment, alumina grows in various directions to increase stress, defects occur in the anodized aluminum film, which greatly deteriorate its corrosion resistance. Then, in the case Ra is regulated to $\leq 0.1\mu\text{m}$ by mechanical grinding, the direction of growing alumina is made even in the almost same direction to relax stress at the time of the growing, by which its corrosion resistance improves. In the case the anodizing treatment is executed after the removal of depositions deposited at the time of the grinding by an oxidizing soln., the quality of the alumina film moreover improves. Namely, in the case depositions such as Fe or the like are present on the surface of alumina, oxidized films thereof are formed by the anodizing treatment and are mixed into the film to cause deterioration in the film quality.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-217197

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/16	3 0 1		C 2 5 D 11/16	3 0 1
C 2 2 C 21/00			C 2 2 C 21/00	C
21/06			21/06	
C 2 3 G 1/12			C 2 3 G 1/12	
C 2 5 D 11/04	3 0 8		C 2 5 D 11/04	3 0 8

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-325016

(22) 出願日 平成8年(1996)12月5日

(31) 優先権主張番号 特願平7-319376

(32) 優先日 平7(1995)12月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000205041

大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

(72) 発明者 大見 忠弘

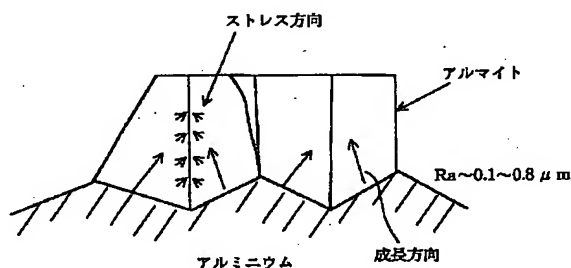
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 アルミナ膜形成方法及びアルミニウム製品

(57) 【要約】

【課題】 電気抵抗が高く、耐食性に優れたアルミナ膜をアルミニウム合金上に形成する技術を提供すること。

【手段】 機械加工後のアルミニウム合金に機械研磨を行い、表面荒さを $R_a = 0.1$ ミクロン以下とし、前記研磨処理によってアルミニウム合金表面に付着した付着物を、酸化性溶液によって除去した後、アルマイト処理を行うことによりアルミナ膜を形成することを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 機械加工後のアルミニウム合金に機械研磨を行い、表面荒さを $Ra=0.1$ ミクロン以下とし、前記研磨処理によってアルミニウム合金表面に付着した付着物を、酸化性溶液によって除去した後、アルマイト処理を行うことによりアルミナ膜を形成することを特徴とするアルミナ膜形成方法。

【請求項2】 前記アルマイト処理後に、研磨処理を行い、表面荒さを $Ra=0.1$ ミクロン以下とすることを特徴とする請求項1に記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項3】 前記酸化性溶液は HNO_3 、 HF/H_2O 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4/H_2O_2 のいずれか1つを含む水溶液であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項4】 前記付着物は、Fe、Ni、Cとアルミニウムの化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項5】 前記アルマイト処理後、酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とした請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項6】 前記熱処理温度は室温 $\sim 300^\circ C$ であることを特徴とする請求項5記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項7】 前記熱処理温度は $120^\circ C \sim 200^\circ C$ であることを特徴とする請求項5記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項8】 前記アルマイト処理後、酸化性溶液中で酸化処理を行うことを特徴とした請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項9】 前記酸化性溶液はオゾンを含む水溶液であることを特徴とする請求項8記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項10】 前記アルミニウム合金の組成は、
Mg: 2.0~5.0重量

不可避の不純物: 100ppm以下

Al: 残部

であることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれか1項記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項11】 前記アルミニウム合金の組成は、
Mg: 2.0~5.0重量

Zr: 0.05~0.15重量%

不可避の不純物: 100ppm以下

Al: 残部

であることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれか1項記載のアルミナ膜形成方法。

【請求項12】 請求項1乃至請求項11記載の方法により形成されたアルミナ膜を表面に有することを特徴とするアルミニウム製品。

【請求項13】 請求項1乃至請求項11記載の方法により形成されたアルミナ膜を成膜空間の表面に有することを特徴とする成膜装置。

【請求項14】 前記成膜装置は、プラズマを使用する装置であることを特徴とする請求項13記載の成膜装置。

【請求項15】 請求項1乃至請求項11記載の方法により形成されたアルミナ膜を表面に有することを特徴とする静電チャック。

【請求項16】 請求項1乃至請求項11記載の方法により形成されたアルミナ膜を接液面に有することを特徴とする超音波洗浄用容器。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルミナ膜形成方法及びアルミニウム製品に関する。

【0002】

【背景技術】アルマイト処理によりアルミニウム表面にアルミナを形成する技術は、広く知られている。これまで、比較的耐食性、耐酸性を向上させるために、アルマイト処理後に、沸騰水処理、加熱蒸気処理により封孔処理を行うことが有効であることが知られている。

20 【0003】しかし、高温で焼成したアルミナセラミックスと電気特性、耐腐食性を比較すると、アルマイト処理で得られたアルミナ膜は抵抗値が低く、耐食性も劣ることがわかった。この原因を調査した結果、アルミナ膜の成長過程、後処理に原因があることがわかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気抵抗が高く、耐食性に優れたアルミナ膜をアルミニウム合金上に形成する技術を提供することを目的とする。

【0005】

30 【課題を解決するための手段】本発明のアルミナ膜形成方法は、アルミニウム合金上を機械的に研磨を施し、表面荒さを $Ra=0.1$ ミクロン以下とした後に、研磨処理によってアルミニウム合金表面に付着した付着物を、酸化性溶液によって除去した後、アルマイト処理を行うことを特徴とする。

【0006】酸化性溶液は HNO_3 、 HF 、 H_2O_2 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4/H_2O_2 のいずれか1つを含む水溶液であることを特徴とする。これらの酸化性溶液の濃度をコントロールすることによって、研磨で得られたアルミニウム合金の表面を変化させずにエッチングを行い、付着物を除去する。このようにして得られたアルミニウム合金をアルマイト処理することを特徴とする。

【0007】アルミナ表面からの放出ガスを低減するためには、アルミナ表面を研磨することによって表面荒さを $Ra=0.1$ ミクロン以下とすることが好ましい。

【0008】さらに耐腐食性等を向上させるためには、 O_3 、 O_2 を含む酸化性雰囲気による熱処理、または、酸性溶液や、 O_3 を含んだ水溶液中での酸化処理を行うことが望ましい。

50 【0009】良質なアルミナ膜を形成するために用いる

アルミニウム合金は、不可避的不純物が100ppm以下のAlにマグネシウムを2.0~5.0重量%添加したものが望ましい。2.0重量%以上含有させることにより強度及び高温耐食性の向上を図ることができる。さらにはジルコニウムを0.05~0.15重量%添加したものがより好ましい。

【0010】

【作用】本発明の作用を本発明をなすに際し得た知見とともに説明する。本発明では、機械加工後のアルミニウム合金を機械研磨によって表面荒さを $Ra=0.1$ ミクロン以下とすることによってその上にアルマイト処理によって成長したアルミナ膜質が向上することを見いだした。まずこの点から記述する。

【0011】機械加工によって得られたアルミニウム合金表面は $Ra=0.1$ ミクロン以上であり、図1に示すように、アルマイト処理の際にアルミナが様々な方向に成長するため、ストレスが大きくなる。従って、アルマイト膜中には欠陥が本質的に生じ、これが耐食性を著しく劣化させていることが考えられる。一方、機械研磨によって表面平坦性を $Ra=0.1$ ミクロン以下とした場合、アルミナの成長方向が略々一方向に揃うことがわかり、成長時のストレスが緩和されると考えられる。従って、耐食性が向上したと考えられる。このためアルミニウム合金の表面荒さは、 $Ra=0.1$ ミクロン以下、更にストレスを緩和させるためには0.01ミクロン以下がより好ましい。

【0012】次に、研磨後の表面を酸化性溶液により研磨時に付着した付着物を除去した後にアルマイト処理を行うとアルミナ膜質がさらに向上する作用について説明する。

【0013】アルマイト処理においては、母材からのAlの供給と電解液からの酸素の供給によってアルミナが成長すること考えられる。研磨によって表面にFe, Ni, C, Siの付着物が存在すれば、アルマイト処理によってこれらの酸化膜が生成し、膜中に混入するために膜質の劣化をまねく。かかる現象は、特に $Ra=0.1$ μm以下になると顕著に現れる。これは、アルミナ膜の表面を全反射蛍光X線 (TRXRF)による分析結果より明らかとなった(図2)。また、アルミニウム合金の不純物純度を100ppm以下とし、具体的には純度99.9%以上のアルミニウム合金を用いて、アルマイト処理を行った場合、膜表面には不純物が検出されなかった。アルミニウム合金中のMgはアルミニウムの機械的強度を向上させる目的で添加しているが、アルマイト処理によってMgOは生成されておらず、この原因については今のところ不明である。また、Zrはさらに機械的強度を高めるために添加しているがAl中におけるZrの拡散係数は非常に低いため、アルミナ膜中には混入しないと考えられる。

【0014】

【実施例】

(実施例1) 本発明の第一の実施例を示す。

【0015】図3は、アルミニウム合金JIS A5052材を一般的な機械研磨方法によって処理した後の表面観察結果である。研磨後の表面には図3に示すように白い斑点状の付着物と、黒い付着物が観察された。この付着物をEDXにより分析した結果、白いものは、Fe, Ni系の化合物、黒いものはC, Siの化合物であることがわかった。この付着物をアルミニウム合金をエッチングし、除去することを試みた。本実施例で用いた薬液は、70% $HNO_3 + H_2O$ である。洗浄効果は図4に示す。いずれの薬液に浸漬した場合でも、研磨後に付着していた不純物を除去できることがわかった。さらに、触針式の表面荒さ計 (dektak3030) でエッチング前後の表面荒さを測定した結果、 Ra で約5nm前後となり変化は見られなかった。

【0016】次に、研磨時に付着する不純物とアルマイトの膜質の関係を調べた。評価は、試料としてJIS A5052材を研磨し、表面荒さ $Ra=5$ nmとしたものを用い、70% $HNO_3 + H_2O$ 溶液に30分浸漬を行い、付着物をすべて除去したのち、アルマイト処理によってアルミナ膜を50μm成長させた(試料a)。また、比較として同様の研磨を行った試料をそのままアルマイト処理を行い、アルミナ膜を50μm成長させたものを用いた(試料b)。次に、試料a、試料bとも表面を10μm研磨し、アルミナ膜厚を40μmとし、表面荒さを $Ra=5$ nmとした。最後にアルミナ膜上に1mm×1mmの電極を形成し、母材のアルミニウム合金とアルミナ膜上に形成した電極間に電圧を印加し、試料a、試料bの抵抗率及びブレイクダウン電圧を測定した。

【0017】結果を図5に示す。試料aは、試料bに比べブレイクダウン電圧が著しく高いことがわかる。

【0018】以上の結果より、研磨後のアルミ合金に付着している不純物を除去することでアルミナの電気特性を向上させることができたことがわかる。

【0019】もちろん HNO_3 系の洗浄のみでなく、不純物を除去可能な薬液を用いることによって同様な効果は期待できる。また、薬液組成も、試料の大きさ、アルミニウム合金の組成により最適化することはいうまでもない。

【0020】(実施例2) 本実施例は、アルミナ形成後の熱処理に関わるものである。本実施例を図6を用いて説明する。図6はアルマイト処理によって作製したアルミナ膜を熱処理するための系である。図中601は、電気炉であり温度をPID制御し、温度分布は有効エリア内で $\pm 1^\circ C$ 以内である。602は N_2 ガスの供給ラインであり、電気炉に供給されるガスの中の不純物濃度は1ppm以下である。また、流量はマスフローコントローラにより制御されている(不図示)。603は無声放電式

のオゾン発生器であり、マスフローコントローラ（不図示）により流量制御された、不純物濃度1ppm以下の酸素及びN₂が供給できる。オゾン発生器によって発生させたオゾンガスはガス供給系（604）を通り、電気炉に供給される。オゾン濃度計（605）は排気系（606）の途中に設置し、熱処理中のオゾン濃度をモニタできる。

【0021】実施例1と同様に、付着物を除去し、不純物が表面に存在しないアルミニウム合金上にアルマイト処理を行うことによってアルミナ膜を50μm成長させ、次いで、10μm研磨を行い表面荒さをRa=5nmとしたものを試料として用いた。

【0022】実験の方法を以下に示す。試料を電気炉（601）にセットし、N₂を602より1LSM供給する。電気炉の温度を2℃/分で昇温し、200℃とした。200℃において2時間保持し、試料に含まれている水分等をN₂雰囲気中で除去した。次に、2℃/分で100℃まで降温し、100℃で保持した後、ガスラインを切り替え、5%N₂/O₂トータル1LSMをオゾン発生器を介して電気炉に供給した。オゾン発生器の出力を調整し、電気炉中のオゾン濃度を10g/cm³とし、2時間の熱処理を行った。

【0023】オゾン処理を行った試料を1%HF/H₂O（25℃）に浸漬した場合のアルミナ膜のエッチングレートを図7に示す。

【0024】結果より、オゾン処理によりアルミナ膜のエッチングレートは減少した。このことは、A1-Oの結合がより強固なアルミナ膜に変化していることを意味している。

【0025】また、超純水中へ100日間浸漬し、アルミナ膜からの金属溶出をICPMSにより評価した結果、オゾン濃度10g/cm³で100℃ 2時間のオゾン処理を行った試料からのA1などの金属溶出は検出されなかった。

【0026】以上の結果より、アルマイト処理によって形成したアルミナ膜を酸化性雰囲気中で再処理する本発明によって耐薬品性に優れたアルミナをアルミニウム合金上に形成することが可能となった。

【0027】オゾン濃度及び処理温度等の条件は処理を行う試料の形状、組成等により最適化することはいうまでもない。さらに、O₂及びH₂を含むの混合雰囲気による熱処理、または、オゾン添加の超純水や酸化性水溶液中での処理についても同様な効果が期待できることはいうまでもない。

【0028】（実施例3）本実施例はアルマイト処理に用いるアルミニウム合金の組成とアルマイト処理により得られたアルミナ膜の膜質に関わるものである。

【0029】アルマイト処理に用いるアルミニウム合金をJIS A5052及び三菱アルミニウム株式会社製MX534（商標）の2種類とし、アルマイトの膜質を

調べた。A5052、およびMX534は不可避的不純物を100ppm以下に制御した。アルミニウム合金の研磨、洗浄、アルマイト処理、封孔処理を同一条件で行った。さらに、オゾンガス雰囲気にて100℃×2時間の熱処理を行い表面に良質なアルミナを形成させた。これら2種類の試料を、プラズマ処理装置（不図示）に設置し、NF₃プラズマ中を照射した。処理条件は加熱温度200℃、ガス圧力300mTorr、プラズマ励起周波数13.56MHz、電力1KWとし、処理時間を2時間とした。A5052とMX534のNF₃プラズマ処理前後のXPSによる化学組成の変化を図8に示す。Fの膜中への侵入深さは、A5052の場合は約10nm程度、MX534は約2nmであることが分かる。この原因は現在のところ明らかではないが、材料を高純度化することによって膜質は向上していることがわかる。

【0030】（実施例4）本例では、酸化性溶液として、H₂SO₄/H₂O₂を用いて洗浄を行った。他の点は実施例1と同様とした。なお、酸化性溶液は、97重量%の硫酸溶液200ccとH₂O₂20ccとを混合して得た。

【0031】実施例1と同様の観察を行ったところ、研磨後に付着していた不純物は除去されていた。また、表面粗さは洗浄前後で変化していなかった。

【0032】実施例1と同様にブレイクダウン電圧を測定したところ、実施例1における試料aと同様の高いブレイクダウン電圧を示した。ただ、繰り返し洗浄を行った場合は、実施例1の場合の方が本例よりも安定した洗浄効果を示した。

【0033】（比較例）本例では、酸化性溶液として、H₂SO₄を用いて洗浄を行った。他の点は実施例4と同様とした。なお、硫酸溶液は、97重量%の硫酸溶液を用いた。

【0034】実施例1と同様の観察を行ったところ、本例では研磨後に付着していた不純物は残留していた。また、ブレイクダウン電圧も低いものであった。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、電気抵抗が高く、耐食性に優れたアルミナ膜をアルミニウム合金上に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アルミナ膜の形成を示す概念図である。

【図2】全反射蛍光X光による分析結果を示すグラフである。

【図3】研磨後表面観察結果を示す図である。

【図4】洗浄後の表面観察結果を示す図である。

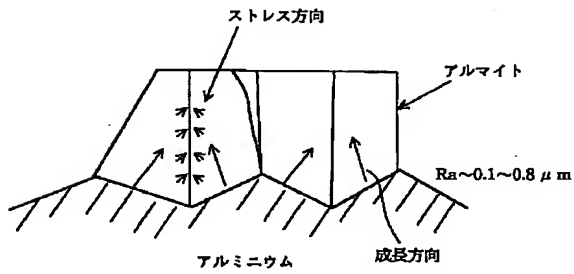
【図5】ブレイクダウン電圧を示すグラフである。

【図6】熱処理系を示す概念図である。

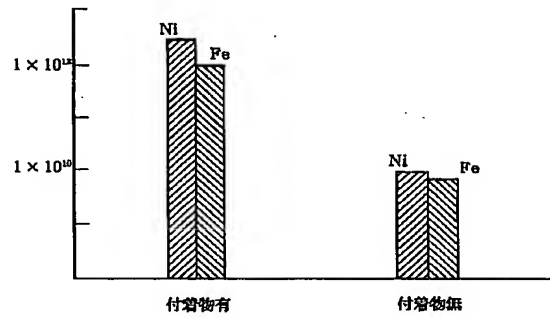
【図7】オゾン処理有無におけるエッチングレート結果を示すグラフである。

【図8】プラズマ処理前後における組成変化を示すグラフである。

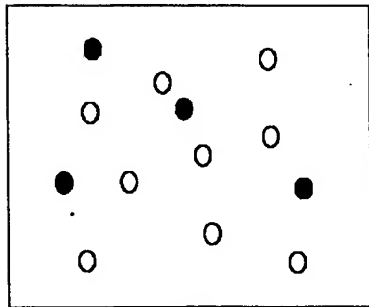
【図1】



【図2】

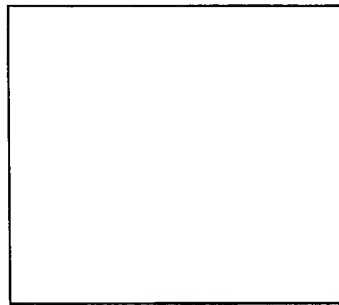


【図3】



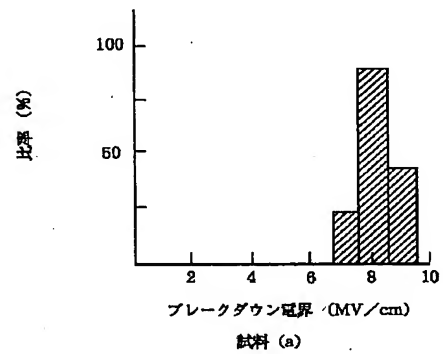
(a) 研削後

【図4】



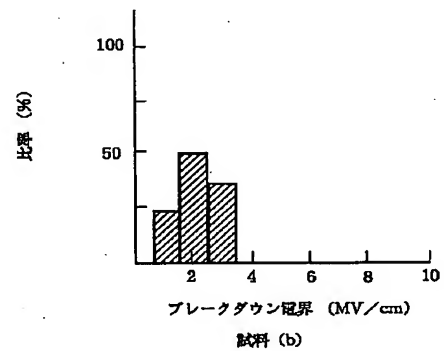
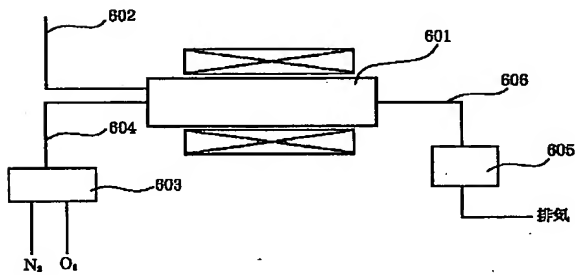
(b) 洗浄後

【図5】



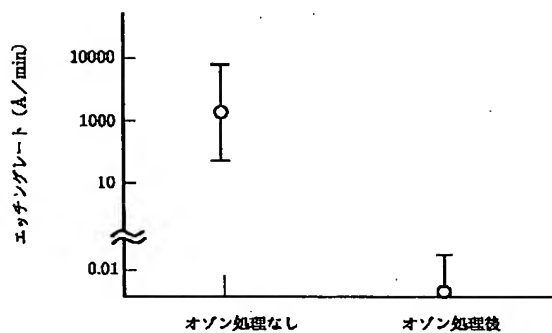
試料 (a)

【図6】

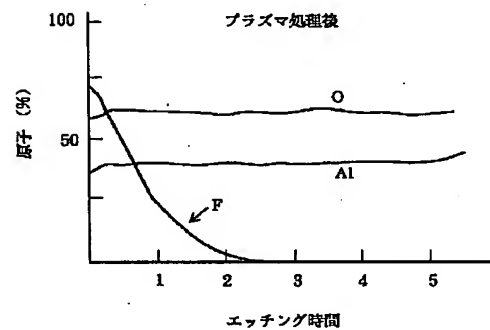
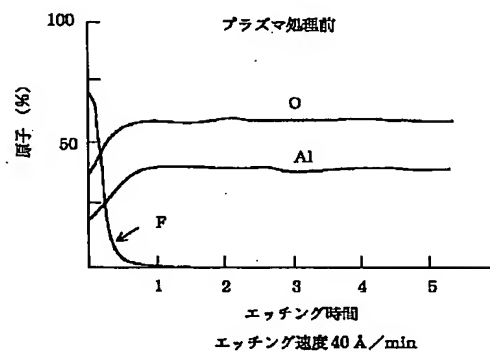


試料 (b)

【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/18	3 1 3		C 2 5 D 11/18	3 1 3
11/24	3 0 2		11/24	3 0 2